

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/009228 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 8/18**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005514

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Mai 2003 (26.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 32 789.0 18. Juli 2002 (18.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): VINNOLIT TECHNOLOGIE GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Werk Gendorf, 84504 Burgkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KREJCI, Klaus

[DE/DE]; Marktler Strasse 40, 84489 Burghausen (DE).
KAMMERHOFER, Peter [DE/DE]; Ortlehner Strasse
48, 84508 Burgkirchen (DE). **MIELKE, Ingolf** [DE/DE];
Hochstauferstr. 16, 84508 Burgkirchen (DE). **WÄTER-
LING, Uwe** [DE/DE]; Egerlandstr. 6, 84518 Garching
(DE).

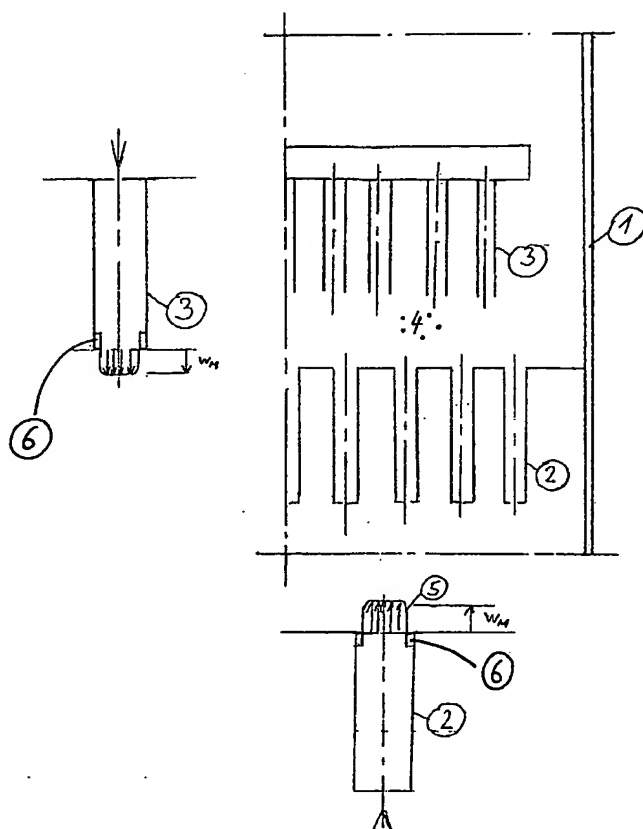
(74) Anwälte: **FORSTMAYER, Dietmar** usw.; Boeters &
Lieck, Bereiteranger 15, 81541 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE FOR INTRODUCING A GAS INTO A FLUIDISED BED AND METHOD FOR THEREFOR

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUM EINLEITEN VON GAS IN EIN FLIESSBETT UND VERFAHREN HIERFÜR



(57) Abstract: The invention relates to a device and a method for introducing a gas into a fluidised bed reactor. Said device comprises at least one gas admission pipe (2, 3) which is used to introduce gas into the fluidised bed and is located below and/or above said fluidised bed. The invention is characterised in that the gas admission pipe (2, 3) comprises gas turbulence means which are arranged in front of its mouth and/or at the same.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Einleiten von Gas in einen Fließbettreaktor mit mindestens einem unterhalb und/oder oberhalb des Fließbetts befindlichen Gaseinleitungsrohr (2, 3) zum Einleiten von Gas in das Fließbett, dadurch gekennzeichnet, dass das Gaseinleitungsrohr (2, 3) vor und/oder an seiner Mündung Gasverwirbelungsmittel aufweist.

WO 2004/009228 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Vorrichtung zum Einleiten von Gas in ein Fließbett und Verfahren hierfür

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Einleiten von Gas in ein Fließbett, sowie einen Fließbettreaktor, enthaltend eine solche Vorrichtung zur Gaseinleitung. Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan mittels eines erfindungsgemäßen Fließbettreaktors.

Fließbettreaktoren umfassen üblicherweise eine Schüttung eines feinkörnigen Feststoffs, der für die durchzuführende Reaktion gewöhnlich als Katalysator wirkt. Die Stoffe, die in dem Reaktor zur Reaktion gebracht werden, sind in den allermeisten Fällen Gase, genauso wie die Reaktionsprodukte, die den Reaktor am Kopf verlassen. Das Einleiten und Mischen der Reaktanden geschieht im unteren Teil des Reaktors, insbesondere oberhalb und/oder unterhalb des Fließbetts. Eine wichtige Rolle für die optimale Gestaltung der Reaktion spielen hierbei Gaseinleitungs- und Verteilungssysteme, mit denen die Reaktanden gemischt und mit dem Katalysator in Kontakt gebracht werden. Das Fließbett wird durch die eingeleiteten Gase bzw. durch Inertgase in einem Schwebezustand gehalten und besitzt dadurch flüssigkeitsähnlichen Charakter. Dies erleichtert bei exothermen Reaktionen die Abführung der Reaktionswärme an Kühlmedien, die z.B. in hierfür besonders geeigneten Einbauten, wie Rohrleitungen, im Reaktor zirkulieren. Andererseits können endotherme Reaktionen durch spezielle Beheizungsanordnungen unterstützt werden, wofür beispielsweise Heizpaneelen eingesetzt werden.

Nachdem die gasförmigen Reaktanden durch das Fließbett geleitet wurden, führt der das Fließbett verlassende Gasstrom Fließbettartikel mit sich, die aus ökonomischen und ökologischen Gründen abgeschieden und dem Fließbett wieder zugeführt werden müssen. Geeignete Vorrichtungen zum Rückhalten der Fließbettartikel sind beispielsweise Fliehkraftabscheider und Filter. Trotzdem gelingt es in den meisten Fällen nicht, sämtliche Fließbettartikel abzuscheiden, wobei insbesondere feinkörnige Partikel (z. B. Katalysatorstaub) verloren gehen. Der mit dem Verlust von Fließbettartikeln einher gehende Katalysatorverlust stellt daher eine erhebliche wirtschaftliche Beeinträchtigung dar. Darüber hinaus haben Katalysatoren oftmals toxische Eigenschaften oder sie schädigen die Umwelt, so dass ihre Abtrennung und Isolierung von den Reaktionsprodukten einen erheblichen Aufwand verursachen kann.

Aus oben genannten Gründen folgt, dass es vorteilhaft ist, die Bildung feinkörniger Partikel so umfassend als möglich zu unterbinden.

Es ist bekannt, daß die Bildung feinkörniger Partikel hauptsächlich auf Mahl- und Reibvorgängen innerhalb des Fließbetts, an den Kühlrohren und der Reaktorwand beruht, oder durch die Gaseinleitung bedingt ist. Einer vermehrten Bildung feinkörniger Partikel kann beispielsweise dadurch begegnet werden, dass die Fließbettartikel eine gewisse Abriebfestigkeit haben. Bei einem auf ein Trägermaterial aufgebrachten Katalysator wird Abriebfestigkeit im wesentlichen durch das Trägermaterial bestimmt ist. Die Verwendung von abriebfesten (harten) Fließbettartikeln führt andererseits jedoch auch zu einem ver-

stärkten Verschleiß an Kühlrohren und Gaseinleitungsrohren zur Gaseinleitung in den Reaktor. Infolgedessen werden hierdurch hohe Reparaturkosten und reparaturbedingte Produktionsausfälle wahrscheinlich.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung zur verbesserten Gaseinleitung in Fließbettreaktoren anzugeben, bei welcher mit einem möglichst geringen Aufwand insbesondere die durch Zermahlung des Katalysators und Austrag mit den Gasströmen bedingten Katalysatorverluste verringert werden können.

Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung zum Einleiten von Gas in ein Fließbett mit mindestens einem unterhalb und/oder oberhalb des Fließbetts befindlichen Gaseinleitungsrohr (2, 3) gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das Gaseinleitungsrohr (2, 3) vor und/oder an seiner Mündung Gasverwirbelungsmittel aufweist.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben. Insbesondere kann das Fließbett in einem Fließbettreaktor, bevorzugt in einem vertikalen Fließbettreaktor vorliegen. Dabei kann der Mantel des Reaktors als drucktragender Mantel zum Aufnehmen von dem Gas bzw. den Gasen und zumindest einem darin befindlichen Fließbett aus teilchenförmigen Feststoffen ausgebildet sein.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Einleiten von Gas ist hierbei dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Gaseinleitungsrohre eine Verwirbelung des transportierten Gasstroms bewirken.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Zermahlung des Katalysators durch eine einfache Modifikation der üblicherweise verwendeten Gaseinleitungsrohre, durch welche der in den Gaseinleitungsrohren transportierte Gasstrom verwirbelt wird, drastisch verringert werden kann. Eine solche Verwirbelung des Gasstroms hat vermutlich zur Folge, dass sich das Geschwindigkeitsprofil des aus dem Gaseinleitungsrohr austretenden Gasstroms zugunsten eines Anstiegs des Volumenstroms in Rohrwandnähe ändert. Beispielsweise treten die verwirbelten Gasströme mit einem über den Gaseinleitungsrohrquerschnitt annähernd konstanten Geschwindigkeitsprofil aus den Gaseinleitungsrohren aus.

Falls die Gaseinleitungsrohre unterhalb des Fließbetts angeordnet sind, wird durch die Verwirbelung des Gasstroms und die dadurch bedingte Modifizierung des Geschwindigkeitsprofils des Volumenstroms weitgehend oder vollständig verhindert, dass Fließbettpartikel an den Rändern des/der Gaseinleitungsrohre in diese hineinfallen und dort unter Bildung feinkörniger Partikel, welche aus dem Reaktor ausgetragen werden können, zermahlen werden. In vorteilhafter Weise kann also eine Verminderung der Staubaustrags erreicht werden.

Falls die Gaseinleitungsrohre oberhalb des Fließbetts angeordnet sind, hat sich gezeigt, dass auch in diesem Fall die Staubbildung und der Staubaustrag vermindert werden. Insbesondere kann dadurch auch eine Verminderung des Verschleißes an Gas- und Kühlrohren erzielt werden. Hierfür ist die Ursache vermutlich darin zu finden, dass die Gasblasen beim Ausströmen des Gasstroms nicht unmittelbar nach oben gelenkt werden.

Bei einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird eine Verwirbelung des in den Gaseinleitungsrohren transportierten Gasstroms dadurch bewirkt, dass die Gasverwirbelungsmittel - insbesondere an ihrem austrittseitigen Ende - eine Verengung oder Erweiterung des Rohrlumens bilden. Diese Verengung kann beispielsweise in Form einer zumindest teilweise auf dem Innenumfang des Gaseinleitungsrohrs angeordneten z.B. ringförmigen Wulst vorliegen. Gleichermaßen kann die Verengung oder Erweiterung des Rohrlumens in Form eines auf dem Innenumfang angeordneten Gewindes vorliegen. Als besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn die Verengung mit wenigstens einer Kante, insbesondere einer scharfen Kante, versehen wird, weil hierdurch die Verwirbelung des Gasstroms begünstigt wird. Ferner oder zusätzlich können die Gasverwirbelungsmittel mindestens ein Sieb und/oder mindestens ein Turbulenzgitter und/oder mindestens eine Lochblende aufweisen. Die Gasverwirbelungsmittel können an der Mündung des oder der Gaseinleitungsrohre und/oder in Strömungsrichtung vor der Mündung des oder der Gaseinleitungsrohre angeordnet sein.

Die Erfindung wird nun anhand der Beschreibung eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, wobei Bezug auf die beigefügten Zeichnungen genommen wird.

Fig. 1 zeigt eine schematische Ansicht eines Fließbettreaktors mit herkömmlichen Gaseinleitungsrohren zum Einleiten von Gasströmen in das Fließbett;

Fig. 2 zeigt eine schematische Ansicht eines Fließbettreaktors mit Gaseinleitungsrohren zum Einleiten von

Gasströmen in das Fließbett gemäß vorliegender Erfindung.

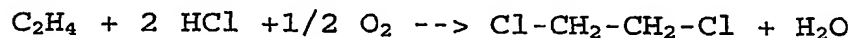
Zunächst sei Fig. 1 betrachtet. Fig. 1 zeigt einen Fließbettreaktor mit einer druckfesten Hülle 1, einem Fließbett 4 und einer darin befindlichen Vorrichtung zum Einleiten von Gas in den Reaktor. Die Vorrichtung zum Einleiten von Gas umfasst eine oberhalb des Fließbetts 4 angeordnete Mehrzahl von Gaseinleitungsrohren 3 zum Einleiten von Gasströmen von oben her in das Fließbett 4, sowie eine unterhalb des Fließbetts 4 angeordnete Mehrzahl von Gaseinleitungsrohren 2, zum Einleiten von Gasströmen von unten her in das Fließbett 4. Wie in den beiden vergrößerten Darstellungen der oberhalb und unterhalb des Fließbetts 4 angeordneten Gaseinleitungsrohre schematisch dargestellt ist, stellt sich bei den im Stand der Technik üblichen Gaseinleitungsrohren über die Rohrquerschnittsfläche ein im wesentlichen parabolisches Geschwindigkeitsprofil des Gasstroms ein. Der in Fig. 1 dargestellte Reaktor weist einen Durchmesser von 28 cm und eine Höhe von 2,3 m auf.

Im weiteren sei Fig. 2 betrachtet. Fig. 2 zeigt einen Fließbettreaktor mit Gaseinleitungsrohren zum Einleiten von Gasströmen gemäß vorliegender Erfindung, wobei ein Unterschied zu dem in Fig. 1 dargestellten Reaktor darin zu sehen ist, dass die Gaseinleitungsrohre der Vorrichtung zum Einleiten von Gasströmen von Fig. 2 erfindungsgemäß zur Verwirbelung des Gasstroms mit einer Verengung des Rohrlumens versehen sind. Die Gaseinleitungsrohre 2, 3 weisen zu diesem Zweck eine an ihrem austrittsseitigen Ende auf dem Innenumfang angeordnete ringförmige Wulst 6 auf. Wie in den beiden vergrößerten Darstellungen der oberhalb und unterhalb des Fließbetts 4 ange-

ordneten Gaseinleitungsrohre schematisch dargestellt ist, wird durch die ringförmige Wulst 6 eine Abflachung des bei den Rohren im Stand der Technik bekannten parabolischen Geschwindigkeitsprofils zugunsten einer Zunahme der Gasstromgeschwindigkeit in der Nähe des Rohrrandes erreicht. Insbesondere ist das Geschwindigkeitsprofil des aus einem Gaseinleitungsrohr austretenden Gasstroms über den Querschnitt des Gaseinleitungsrohrs im wesentlichen konstant.

Der Fließbettreaktor von Fig. 2 ist insbesondere zur Oxichlorierung von Ethen besonders geeignet, welche nun beispielhaft beschrieben werden soll.

Unter Oxichlorierung versteht man generell die Umsetzung eines Alkens - hier Ethen - mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas wie Luft, unter Bildung eines gesättigten chlorierten Alkans - hier 1,2-Dichlorethan, im folgenden "EDC" genannt, nach der Gleichung:



Für diese Reaktion wird z.B. ein Katalysator in Form von auf Aluminiumoxidpartikel aufgebrachtem Kupfer(II)chlorid verwendet. Die Katalysatorteilchen haben z.B. einen mittleren Korndurchmesser von etwa 50 μm , mit einem Kornbereich von 20 - 120 μm . Die Teilchendichte beträgt ungefähr 1600 kg/m³. Die Katalysatorteilchen bilden durch die Anströmung mit Kreisgas und Reaktionsgas ein Fließbett.

In den erfindungsgemäßen Fließbettreaktor von Fig. 2 werden die auf 150°C aufgewärmten Reaktanden gasförmig eingeleitet.

Hierbei strömt eine Mischung aus 63 Nm³/h Chlorwasserstoff und 17 Nm³/h Sauerstoff durch die oberhalb des Fließbetts 4 angeordneten Gaseinleitungsrohre 3 in das Katalysatorfließbett 4. Eine Mischung aus 32 Nm³/h Ethen und 60 Nm³/h Kreisgas strömt von unten durch die Gaseinleitungsrohre 2 mit einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 4,7 bar in das Katalysatorfließbett 4. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in den Gaseinleitungsrohren 2 beträgt 1,3 m/s, in den Gaseinleitungsrohren 3 beträgt diese 1,0 m/s.

Im unteren Teil des Fließbetts 4 werden die über den Reaktorquerschnitt verteilten Reaktanden in der sogenannten Mischzone gemischt und reagieren exotherm am Katalysator. Die dabei auftretende Reaktionswärme von 238,5 KJ/mol wird über Kühlrohre (nicht gezeigt) an einen Wärmeträger abgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt 232°C, bei einem Reaktionsdruck von 4,2 bar.

Wie Messungen der Menge der Fließbettpartikel vor und nach der Umsetzung ergeben haben, beträgt der Verlust an Katalysator durch Zermahlen und Austrag von Katalysatorpartikel durch abströmendes Gas pro t EDC-ungefähr 7,6 g.

Vergleichsbeispiel

Zum Vergleich wird die Oxichlorierung von Ethen zu EDC bei ansonsten gleichen Bedingungen in dem herkömmlichen Fließbettreaktor von Fig. 1 durchgeführt. Wie Messungen der Menge der Fließbettpartikel ergeben haben, beträgt der Verlust an Katalysator pro t EDC ungefähr 48 g, also ca. die 7-fache Menge des Verlusts wie bei einem Fließbettreaktor gemäß vorliegender Erfindung.

Ansprüche

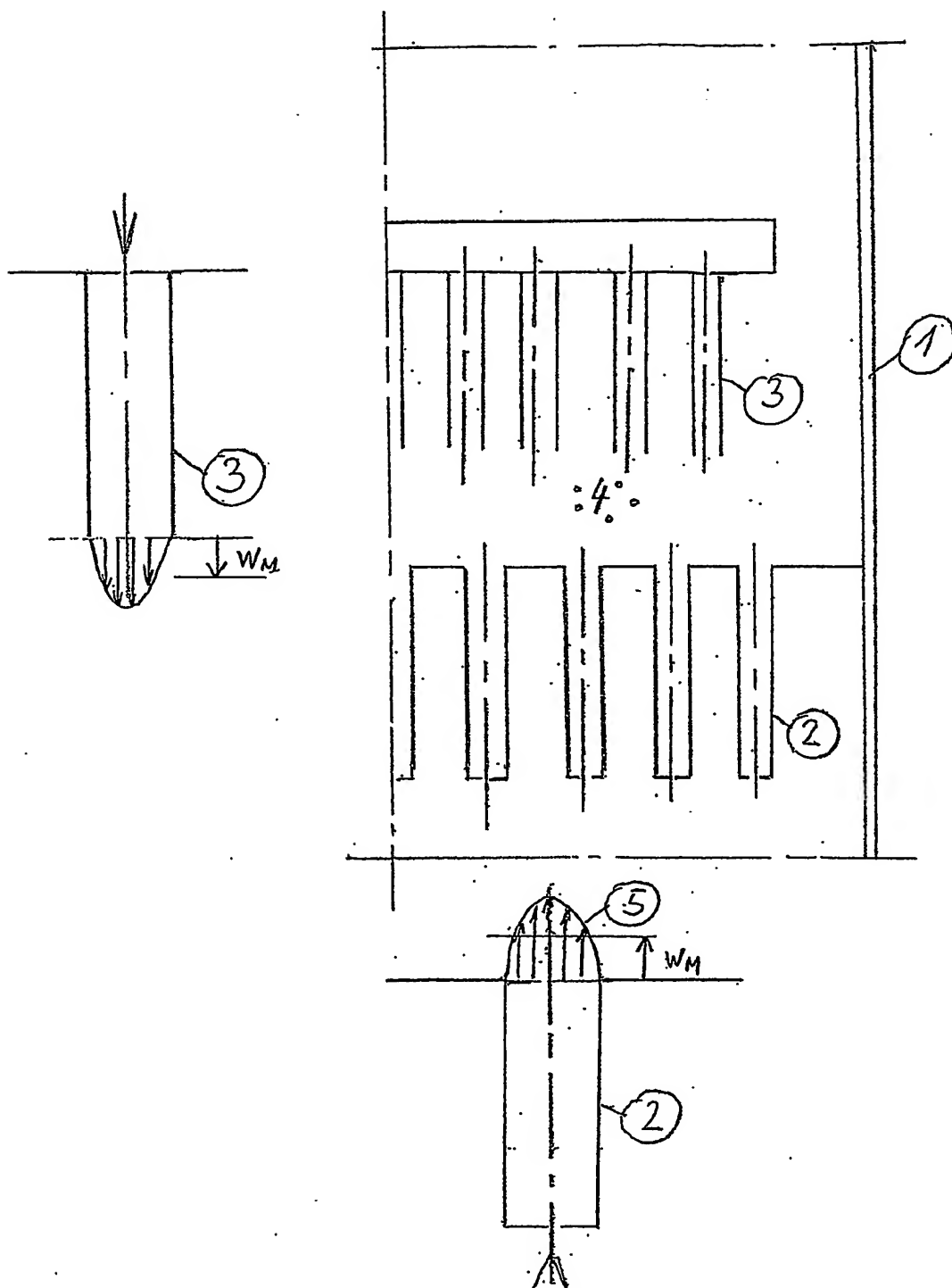
1. Vorrichtung zum Einleiten von Gas in ein Fließbett mit mindestens einem unterhalb und/oder oberhalb des Fließbetts befindlichen Gaseinleitungsrohr (2, 3), dadurch gekennzeichnet, daß das Gaseinleitungsrohr (2, 3) vor und/oder an seiner Mündung Gasverwirbelungsmittel aufweist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasverwirbelungsmittel mindestens eine Verengung oder Erweiterung des Rohrlumens bilden.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verengung wenigstens eine Kante aufweist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasverwirbelungsmittel zumindest teilweise aus einem Gewinde bestehen.
5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasverwirbelungsmittel mindestens eine Wulst (6) aufweisen.
6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasverwirbelungsmittel mindestens ein Sieb, mindestens ein Turbulenzgitter und/oder mindestens eine Lochblende aufweisen.
7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gaseinleitungsrohr ein über

den Rohrquerschnitt im wesentlichen konstantes Geschwindigkeitsprofil erzeugenden Gasverwirbelungsmittel aufweist.

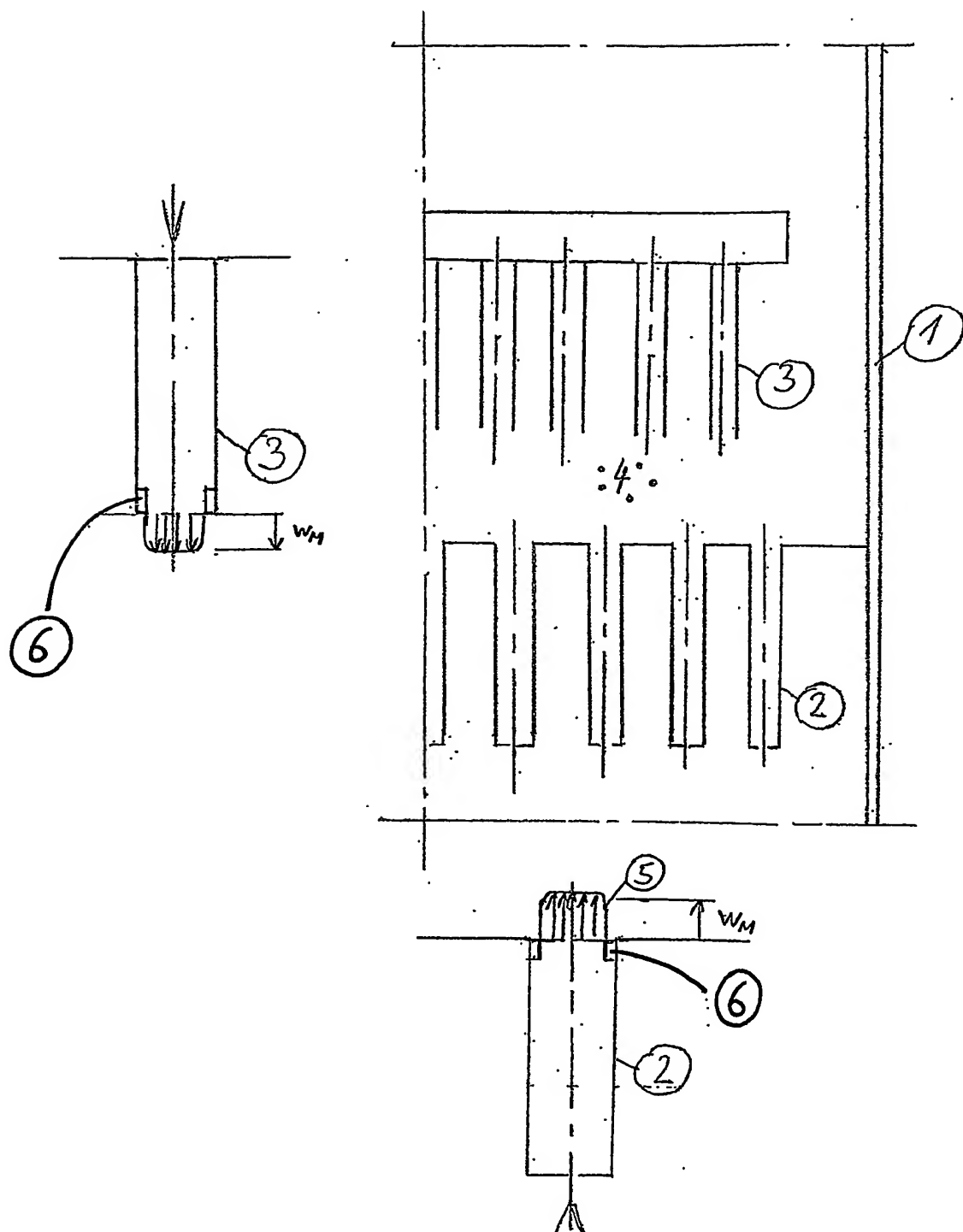
8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas Ethen, Sauerstoff und/oder Chlorwasserstoff umfaßt.
9. Fließbettreaktor, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche ausgestattet ist.
10. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan mittels eines Fließbettreaktors, welcher mit einer Vorrichtung zum Einleiten von Gas nach einem der vorhergehenden Ansprüche versehen ist, bei welchem Verfahren Ethen, Sauerstoff und/oder Chlorwasserstoff in ein einen Katalysator aufweisendes Fließbett eingeleitet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei den unterhalb des Fließbetts (4) angeordneten Gaseinleitungsrohren (2) der Gasstrom mit einer mittleren Austrittsgeschwindigkeit im Bereich von 0,5 bis 10 m/s austritt.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei den unterhalb des Fließbetts (4) angeordneten Gaseinleitungsrohren (2) der Gasstrom mit einer mittleren Austrittsgeschwindigkeit im Bereich von 3 bis 6 m/s austritt.

13. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass bei den oberhalb des Fließbetts (4) angeordneten Gaseinleitungsrohren (3) der Gasstrom mit einer mittleren Austrittsgeschwindigkeit im Bereich von 0,7 bis 10 m/s austritt.
14. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass bei den oberhalb des Fließbetts (4) angeordneten Gaseinleitungsrohren (3) der Gasstrom mit einer mittleren Austrittsgeschwindigkeit im Bereich von 2 bis 5 m/s austritt.

FIGUR 1



FIGUR. II



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J8/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 05 001 A (HOECHST AG) 25 August 1994 (1994-08-25) the whole document	1-3, 5, 9-14
X	US 6 199 835 B1 (COULALOGLOU CONSTANTINE A ET AL) 13 March 2001 (2001-03-13) abstract; figure 6 column 1, line 31 - line 35 column 1, line 49 - line 56 column 2, line 10 - line 22 column 2, line 35 - line 43 column 3, line 30 - line 38 column 5, line 13 - line 25 column 5, line 35 - line 39 column 6, line 33 - line 38 -/-	1-3, 5, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2003

Date of mailing of the international search report

23/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lapeyrere, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05514

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 659 455 A (DALL DIDIER ET AL) 21 April 1987 (1987-04-21) abstract; figure 3 ---	1-3,5,7
A	US 3 466 021 A (WEERT GEZINUS VAN ET AL) 9 September 1969 (1969-09-09) abstract; figure 7 column 10, line 10 - line 50 ---	1-8
A	DE 28 46 350 A (THYSSEN GAS;DIDIER ENG) 30 April 1980 (1980-04-30) the whole document ---	1-8
A	FR 2 080 666 A (PPG INDUSTRIES INC) 19 November 1971 (1971-11-19) the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05514

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4305001	A	25-08-1994	DE 4305001 A1	25-08-1994
			WO 9419099 A1	01-09-1994
			MX 9401259 A1	31-08-1994
			ZA 9401086 A	29-08-1994
US 6199835	B1	13-03-2001	US 6076810 A	20-06-2000
			US 2003027876 A1	06-02-2003
			US 2001018462 A1	30-08-2001
			AU 737425 B2	16-08-2001
			AU 9801398 A	10-05-1999
			BR 9813878 A	26-09-2000
			CA 2303307 A1	29-04-1999
			DE 69806960 D1	05-09-2002
			DE 69806960 T2	21-11-2002
			EP 1034031 A1	13-09-2000
			JP 2001520114 T	30-10-2001
			NO 20001811 A	07-04-2000
			WO 9920385 A1	29-04-1999
			ZA 9809520 A	20-04-1999
US 4659455	A	21-04-1987	FR 2559074 A1	09-08-1985
			DE 3562188 D1	26-05-1988
			EP 0152335 A2	21-08-1985
			JP 60209241 A	21-10-1985
US 3466021	A	09-09-1969	DE 1792518 A1	30-03-1972
			FR 1584643 A	26-12-1969
			GB 1195637 A	17-06-1970
			NO 126496 B	12-02-1973
			SE 350705 B	06-11-1972
DE 2846350	A	30-04-1980	DE 2846350 A1	30-04-1980
FR 2080666	A	19-11-1971	BE 763171 A1	19-08-1971
			DE 2106016 A1	16-09-1971
			FR 2080666 A3	19-11-1971
			JP 51016401 B	24-05-1976
			NL 7101544 A	24-08-1971

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05514

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J8/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 05 001 A (HOECHST AG) 25. August 1994 (1994-08-25) das ganze Dokument	1-3,5, 9-14
X	US 6 199 835 B1 (COULALOGLOU CONSTANTINE A ET AL) 13. März 2001 (2001-03-13) Zusammenfassung; Abbildung 6 Spalte 1, Zeile 31 - Zeile 35 Spalte 1, Zeile 49 - Zeile 56 Spalte 2, Zeile 10 - Zeile 22 Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 43 Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 38 Spalte 5, Zeile 13 - Zeile 25 Spalte 5, Zeile 35 - Zeile 39 Spalte 6, Zeile 33 - Zeile 38 --- -/-	1-3,5,7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lapeyrere, J

INTERNATIONALER FÖRSCHEBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05514

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 659 455 A (DALL DIDIER ET AL) 21. April 1987 (1987-04-21) Zusammenfassung; Abbildung 3 ---	1-3,5,7
A	US 3 466 021 A (WEERT GEZINUS VAN ET AL) 9. September 1969 (1969-09-09) Zusammenfassung; Abbildung 7 Spalte 10, Zeile 10 - Zeile 50 ---	1-8
A	DE 28 46 350 A (THYSSEN GAS;DIDIER ENG) 30. April 1980 (1980-04-30) das ganze Dokument ---	1-8
A	FR 2 080 666 A (PPG INDUSTRIES INC) 19. November 1971 (1971-11-19) das ganze Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Einzelzeichen

PCT/EP 03/05514

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4305001 A	25-08-1994	DE 4305001 A1	25-08-1994
		WO 9419099 A1	01-09-1994
		MX 9401259 A1	31-08-1994
		ZA 9401086 A	29-08-1994
US 6199835 B1	13-03-2001	US 6076810 A	20-06-2000
		US 2003027876 A1	06-02-2003
		US 2001018462 A1	30-08-2001
		AU 737425 B2	16-08-2001
		AU 9801398 A	10-05-1999
		BR 9813878 A	26-09-2000
		CA 2303307 A1	29-04-1999
		DE 69806960 D1	05-09-2002
		DE 69806960 T2	21-11-2002
		EP 1034031 A1	13-09-2000
		JP 2001520114 T	30-10-2001
		NO 20001811 A	07-04-2000
		WO 9920385 A1	29-04-1999
		ZA 9809520 A	20-04-1999
US 4659455 A	21-04-1987	FR 2559074 A1	09-08-1985
		DE 3562188 D1	26-05-1988
		EP 0152335 A2	21-08-1985
		JP 60209241 A	21-10-1985
US 3466021 A	09-09-1969	DE 1792518 A1	30-03-1972
		FR 1584643 A	26-12-1969
		GB 1195637 A	17-06-1970
		NO 126496 B	12-02-1973
		SE 350705 B	06-11-1972
DE 2846350 A	30-04-1980	DE 2846350 A1	30-04-1980
FR 2080666 A	19-11-1971	BE 763171 A1	19-08-1971
		DE 2106016 A1	16-09-1971
		FR 2080666 A3	19-11-1971
		JP 51016401 B	24-05-1976
		NL 7101544 A	24-08-1971

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.